



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11162916 A**(43) Date of publication of application: **18 . 06 . 99**

(51) Int. Cl.

**H01L 21/304**  
**H01L 21/3205**  
**H01L 29/78**  
**H01L 21/336**

(21) Application number: **09328675**(22) Date of filing: **28 . 11 . 97**(71) Applicant: **NEC CORP**

(72) Inventor: **WAKE TOMOKO**  
**AOKI HIDEMITSU**

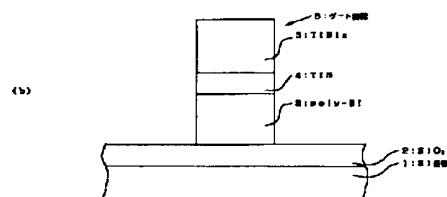
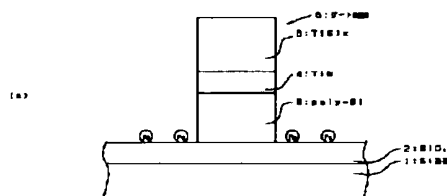
(54) **CLEANING METHOD AND CLEANING SOLUTION**  
**FOR SUBSTRATE**

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To remove polluted metal other than a metallic surface exposed by patterning in a cleaning step for a substrate, without etching the metallic material.

**SOLUTION:** A cleaning solution includes one of aqueous carboxylic acid like oxalic acid, carboxylic ammonium salt and carboxylic acid with an amino- group. A silicon substrate 1 with a gate wiring 6 is cleaned. The polluted metal on the silicon substrate 1 is removed by the carboxylic solution in a chelate effect with the metal. In this way, without etching TiN or W as a low-resistance gate material, the polluted metal can be removed. An adverse effect of the polluted metal on characteristics is prevented, while the reliability of device is ensured.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO





## 【特許請求の範囲】

【請求項1】バターンニングされた金属層が形成された基板の洗浄方法であって、

酢酸、ギ酸、クエン酸、シュウ酸等の水溶性カルボン酸、若しくはカルボン酸アンモニウム塩、若しくはアミノ基を有するカルボン酸のいずれか一つを含む水溶液を用いて、前記基板上に付着する汚染金属を除去する工程を具備することを特徴とする基板の洗浄方法。

【請求項2】前記金属層を構成する材料は、Ti（チタン）、W（タングステン）、Co（コバルト）、Ni（ニッケル）、Ta（タンタル）等の遷移金属、若しくは、これらの各遷移金属とSi（シリコン）またはN（窒素）またはO（酸素）との化合物である請求項1に記載の基板の洗浄処理方法。

【請求項3】酢酸、ギ酸、クエン酸、シュウ酸等の水溶性カルボン酸、若しくはカルボン酸アンモニウム塩、若しくはアミノ基を有するカルボン酸のいずれか一つを含む水溶液から構成することを特徴とする基板の洗浄溶液。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体基板、液晶基板、電子デバイス用プリント基板、磁性材料を有する基板の洗浄方法に関し、特に、微細かつ高密度にバターンニングして加工された金属層が形成された基板上に付着している汚染金属を除去するための洗浄方法及び洗浄溶液に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、薄膜積層構造により構成される半導体基板、液晶基板、電子デバイス用プリント基板、磁性材料を有する基板においては、素子等の高密度化にともない積層膜の微細加工が行われている。特に半導体デバイスでは、デバイスの集積化にともなってゲート配線の微細化が進み、その配線材料として低抵抗のシリサイド材料（WSi<sub>x</sub>、TiSi<sub>x</sub>）又はタングステン（W）等の金属材料又はTiN、WNをW、WSi<sub>x</sub>膜、TiSi<sub>x</sub>膜と積層構造にした材料が扱われるようになってきた。

【0003】例えば、半導体デバイスにおける薄膜トランジスタ素子部分は、図5に示すように、Si（シリコン）基板1上に形成されたゲート酸化膜（SiO<sub>2</sub>）2上にゲート配線材料となる金属材料膜（積層膜）を着膜し、この金属材料膜をドライエッチングにて微細加工してゲート配線6を形成し、その後Si基板1のソース領域1a及びドレイン領域1bとなる部分にイオン注入を行う工程を経て形成される。

【0004】これらの工程において、ドライエッチング装置やイオン注入装置からFeやAl等の汚染金属7が発生し、ゲート酸化膜2の表面に付着する。ゲート酸化膜2上の汚染金属7は、後の熱処理工程でゲート酸化膜

2からSi基板1へと拡散するため、ゲート配線6下のSi基板1のチャネル領域にリーク電流を生じやすくなり、ソース領域／ドレイン領域間の耐圧にも大きく影響を与えることとなり、デバイスの信頼性を劣化させる原因となる。

【0005】そのため、ゲート酸化膜2上の汚染金属7を除去することが必要であり、ゲート配線材料のドライエッチング加工後やイオン注入後において、これらの工程中に発生するゲート酸化膜2上の汚染金属7の除去を目的として、酸性洗浄溶液を用いた洗浄処理が施されている。通常、Si（シリコン）を基板とした半導体製造工程においては、汚染金属を除去するための洗浄溶液として、SPM（硫酸－過酸化水素混合溶液）またはHPM（塩酸－過酸化水素－水混合溶液）が主に用いられている。また、液晶やプリント基板は、酸性洗浄液を用いて洗浄されることはほとんどなく、IPA（イソプロピルアルコール）等の有機溶液を用いて洗浄されている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、汚染金属を除去するために用いる従来の酸性洗浄液（SPM、HPM）は、ゲート配線6を構成している材料をエッチングする可能性を有しているという問題があった。特に、低抵抗ゲートとして用いられている金属配線材料の中でTiNやWは、これらの酸性溶液で容易にエッチングされるため洗浄処理に使用できない。

【0007】例えば、図4（a）に示すように、ゲート配線6がシリサイド材料（TiSi<sub>x</sub>）5と窒化膜（TiN）4の積層膜で構成されるDRAMゲート配線の場合、ドライエッチング後やイオン注入後に発生する汚染金属を除去するため、SPMやHPMの洗浄液を使用すると、図4（b）に示すように、窒化膜（TiN）4がサイドエッチングされて積層構造を保持することができず、配線剥がれを引き起こす可能性がある。また、金属除去効果のあるDHF（フッ酸－水系－水混合溶液）を洗浄液とした場合、シリサイド材料（TiSi<sub>x</sub>）5が大きくエッチングされ、SiO<sub>2</sub>酸化膜2もエッチングされてしまうので使用できない。

【0008】上述したように、半導体デバイスの集積化が進むにつれてゲート配線幅も微細化することで、従来の酸性洗浄液処理による僅かなエッチング量も無視できなくなっており、低抵抗の金属材料をエッチングすることなく金属汚染を除去できる洗浄溶液が必要とされていた。

【0009】本発明は上記実情に鑑みてなされたもので、基板の洗浄処理において、バターンニングにより露出している金属材料をエッチングすることなく、金属表面以外に存在する汚染金属を除去するための洗浄方法及びこの方法に使用される洗浄溶液を提供することを目的としている。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため本発明は、鉄(Fe)やアルミニウム(Al)等の金属とキレート作用をもつカルボン酸水溶液を汚染金属除去のための洗浄溶液として使用するものである。すなわち、洗浄溶液は、酢酸、ギ酸、クエン酸、シュウ酸等の水溶性カルボン酸、若しくはカルボン酸アンモニウム塩、若しくはアミノ基を有するカルボン酸のいずれか一つを含む水溶液から構成することを特徴としている。

【0011】本発明の洗浄方法は、パターニングされた金属層が形成された基板を洗浄する方法であって、前記洗浄溶液を用いて前記基板上に付着する汚染金属を除去する工程を具備することを特徴としている。

【0012】また、基板の洗浄方法における金属層を構成する材料は、Ti(チタン)、W(タングステン)、Co(コバルト)、Ni(ニッケル)、Ta(タンタル)等の遷移金属、若しくは、これらの各遷移金属とSi(シリコン)またはN(窒素)またはO(酸素)との化合物とすることにより、金属層をエッチングさせることなく汚染金属の洗浄を確実に行うことを可能とする。

【0013】例えば、半導体基板上にゲート酸化膜を形成し、その上にゲート配線を形成するような場合、洗浄溶液に添加されたカルボン酸及びアミノ基は、そのキレート作用によってFeやAlのような金属と錯体を形成するため、ゲート酸化膜上に付着している汚染金属を除去することができる。この場合の汚染金属は、金属酸化物もしくは金属原子の形態で表面の酸化膜と化学吸着もしくは物理吸着している場合が多く、キレート作用によって吸着している汚染金属を容易に捕獲除去することができる。これに対し、ゲート配線部分を形成している金属は強固な金属間結合をしているため、洗浄溶液のキレート作用によって結合が切断され除去される確率は極めて低い。従って、本発明の洗浄溶液をして洗浄処理を行ってもゲート配線部分はほとんどエッチングされることはない。

#### 【0014】

【実施例】本発明に係る基板の洗浄方法の一実施例について説明する。洗浄方法で使用する洗浄溶液は、基板上に形成された金属層をエッチングすることなく、基板表面に存在する汚染金属を除去することが可能な溶液として、本発明者らはシュウ酸水溶液(1%)にキレート剤

【0015】すなわち、この洗浄溶液(シュウ酸水溶液：1%)と、従来洗浄液として使用されているSPMやHPMとのTiN膜に対するエッチングレートとをそれぞれ測定し、その結果を図1に示す。TiN膜は、図4で述べたように、ゲート配線をDRAMゲート配線構造とする場合に、積送膜の下層に使用される金属材料である。図1によれば、従来使用されている洗浄液であるSPMやHPMでは、TiN膜に対して6nm/min以上の

極めて速いエッチング速度を示すが、シュウ酸水溶液(1%)にキレート剤を添加した洗浄溶液では0.1nm/min以下であるので、殆どエッチングされないことを示している。

【0016】次に、この洗浄溶液(シュウ酸水溶液：1%)と、従来洗浄液として使用されているSPMやHPMとのFe汚染に対する除去効果についての測定を行った。すなわち、汚染金属(Fe汚染)が付着しているSi基板(シリコンウエハ)について、各洗浄液による洗浄処理を行った後の表面におけるFe濃度を測定したグラフを図2に示す。図2によれば、シュウ酸水溶液(1%)にキレート剤を添加した洗浄溶液は、従来洗浄液のSPMやHPMと同様に、洗浄処理前に $5 \times 10^{12}$  atoms/cm<sup>2</sup>であったFe汚染濃度が洗浄後 $10^{10}$  atoms/cm<sup>2</sup>以下に低減できたことを示している。

【0017】各測定の結果から、シュウ酸水溶液(1%)にキレート剤を添加した洗浄溶液を用いて洗浄処理することで、TiN膜をエッチングすることなく表面に残留する汚染金属(Fe汚染)を除去できることが予想される。

【0018】続いて、シュウ酸水溶液(1%)にキレート剤を添加した洗浄溶液(シュウ酸水溶液：1%)を用いて洗浄処理を行う半導体基板の洗浄方法について説明する。この半導体基板は、薄膜トランジスタ等を含む半導体デバイスの製造途中を示しており、図3(a)に示すように、Si基板1上に、膜厚が5nmのゲート酸化膜2を着膜し、更に配線材料となる膜厚が100nmのpoly-Si膜(多結晶シリコン膜)3、膜厚が10nmのTin膜4、膜厚が200nmのTiSix膜5を順次着膜し、ドライエッチング加工によりパターニングで積層膜から構成されるゲート配線6を設けている。また、積層膜のドライエッチング加工によりゲート酸化膜2の表面には、汚染金属(Fe)が付着している。

【0019】ドライエッチング加工後、ゲート酸化膜2上の汚染金属を除去するために、上述した洗浄溶液(シュウ酸水溶液：1%)を用いて5分間の洗浄処理を行った。洗浄処理後の半導体基板の断面形状は、Tin膜4のサイドエッチングのエッチング量を0.5nm以下に抑制することができるので、図3(b)に示すように、洗浄処理前と殆ど変化のない形状が得られた。

【0020】これに対して従来の洗浄溶液(HPM)を使用して5分間の洗浄処理を行った場合、特にTin膜4のエッチング速度が速いため、図4(b)に示すようにTin膜4の側面に30nmのサイドエッチングが生じ、ゲート配線6の積層構造を保持できずTiSix膜(シリサイド材料)5が剥がれる可能性がある。

【0021】また、洗浄処理を行った結果、ゲート酸化膜表面に残留していたFe汚染は、ドライエッチング処理後に $3 \times 10^{11}$  atoms/cm<sup>2</sup>存在していた状態から、洗浄処理後は従来の洗浄液を使用した洗浄処理と同等の1

$10^{10}$  atoms/cm<sup>2</sup> 以下に低減させることができた。

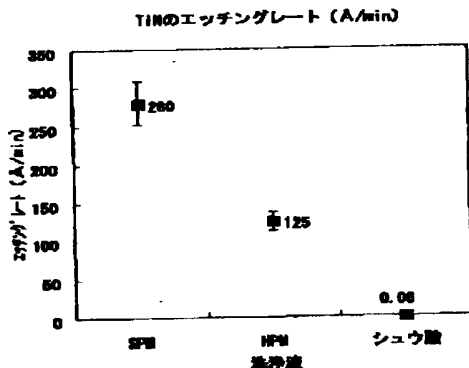
【0022】上記実施例によれば、洗浄溶液（シュウ酸水溶液：1%）を用いてゲート配線6が形成された半導体基板を洗浄することによって、ゲート配線材料のエッチングを抑制することによってゲート配線構造を保ち、かつ汚染金属を除去してデバイスの信頼性劣化を防ぐことができる。更に、半導体基板（シリコンウエハ）全面にわたって汚染金属が除去できるため、半導体デバイス製造の次工程以降のプロセスにおいて、クロス汚染を抑制でき、信頼性の高いデバイスの製造が可能となる。

【0023】上述の実施例においては、洗浄溶液としてシュウ酸水溶液を用いた例について説明したが、酢酸、ギ酸、クエン酸等の水溶性カルボン酸でもよい。また、これらのカルボン酸のアンモニウム塩、もしくはアミノ基を有するカルボン酸のいずれか一つを含む水溶液を用いてもよい。

【0024】また、基板上に形成されるゲート配線（被洗浄物）の例として、TiSix/TiNの積層構造によるゲート配線について説明したが、基板上に露出する金属は配線を構成する部分には限らず、パターニングされた金属層が形成されている基板の洗浄処理に対して有効である。また、金属層の材料となる金属の種類については、Ti（チタン）、W（タングステン）、Co（コバルト）、Ni（ニッケル）、Ta（タンタル）等の遷移金属、もしくは、この遷移金属とSi（シリコン）もしくはN（窒素）もしくはO（酸素）との化合物でもよい。更に、TiSix、TiN、TiOx、WNx、WOx、CoSix、CoNx、NiSix、NiNx、NiOx、TaSix、TaNx、TaOxでもよい。ゲート配線を構成する材料を、上述した金属や化合物と

【0025】

【図1】



【発明の効果】本発明によれば、水溶性カルボン酸、若しくはカルボン酸アンモニウム塩、若しくはアミノ基を有するカルボン酸のいずれか一つを含む水溶液を用いて基板の洗浄処理を行うことにより、基板に形成される金属層部分をエッチングすることなく、残留する汚染金属を除去することができる。この結果、ゲート配線のエッチングによるトランジスタのスウィッチング特性への悪影響を引き起こすことがなく、ゲート酸化膜上の汚染金属が除去されたことでトランジスタの接合部分におけるリークの発生も防止できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の洗浄溶液、SPM、HPMの各溶液によるTiN膜のエッチングレートを測定して比較した特性比較図である。

【図2】本発明の洗浄溶液、SPM、HPMの各溶液によるFe汚染の除去効果を測定して比較した特性比較図である。

【図3】(a)及び(b)は本発明による洗浄方法を説明する洗浄処理前後における半導体基板の断面説明図である。

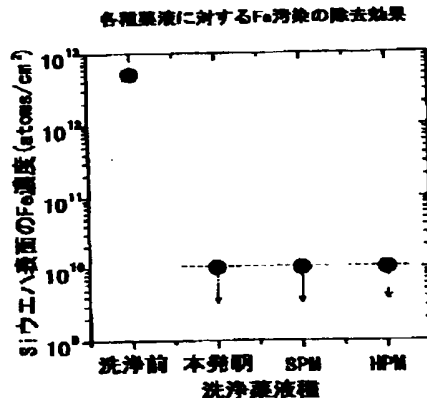
【図4】(a)及び(b)は従来の洗浄液を使用して洗浄処理を行った場合の洗浄処理前後における半導体基板の断面説明図である。

【図5】薄膜トランジスタ素子の構造を示す断面説明図である。

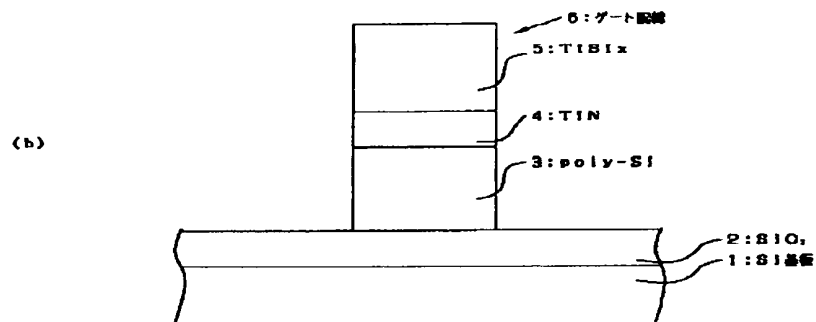
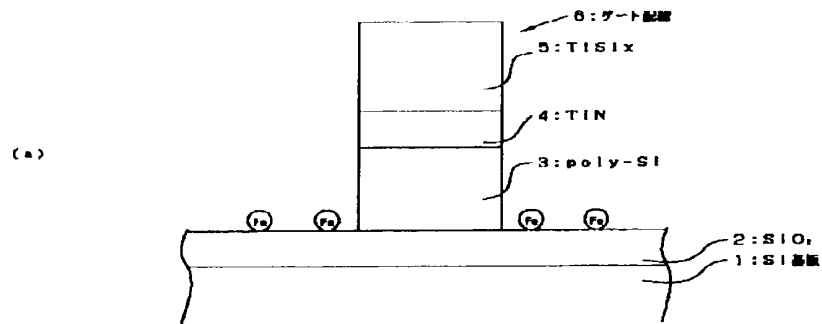
【符号の説明】

- 1 Si基板
- 2 ゲート酸化膜
- 3 poly-Si膜（多結晶シリコン膜）
- 4 TiN膜（窒化膜）
- 5 TiSix膜（シリサイド材料）
- 6 ゲート配線
- 7 汚染金属

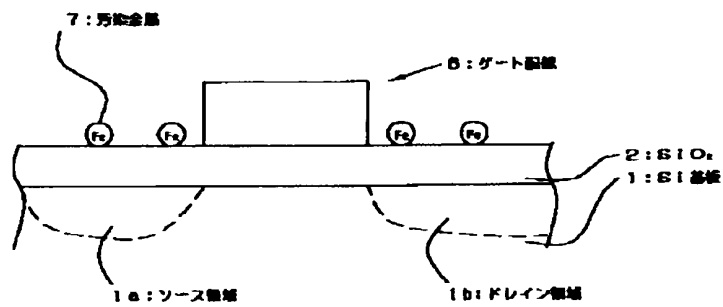
【図2】



【図3】



【図5】



【図4】

